

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **03-101656**(43)Date of publication of application : **26.04.1991**

(51)Int.Cl.

C07C317/22**C07C315/00**(21)Application number : **01-239523**(71)Applicant : **KONISHI KAGAKU KOGYO KK**(22)Date of filing : **14.09.1989**(72)Inventor : **OGATA EIJI**
NATE NOBUYUKI**(54) PRODUCTION OF 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a high purity compound useful in the field of chemical industry of fibers, resins, etc., in high yield and readily by subjecting phenol and a sulfonating agent or phenolsulfonic acid to dehydration reaction in mesitylene.

CONSTITUTION: Phenol is treated with a sulfonating agent or phenolsulfonic acid using mesitylene (1,3,5-trimethylbenzene) as a reaction medium and formed 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone is subjected to dehydration reaction at $\geq 120^{\circ}\text{C}$ while suspending to give the objective substance. After the dehydration reaction is over, optionally mesitylene is partially distilled away and 2,4'-dihydroxyphenyl sulfone prepared as a by-product can be isomerized into 4,4'-dihydroxyphenyl sulfone while maintaining suspension state of 4,4'-dihydroxyphenyl sulfone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-91261

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)10月4日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C07C317/22

7419-4H

315/00

7419-4H

請求項の数 3 (全5頁)

(21) 出願番号 特願平1-239523

(22) 出願日 平成1年(1989)9月14日

(65) 公開番号 特開平3-101656

(43) 公開日 平成3年(1991)4月26日

(71) 出願人 999999999

小西化学工業株式会社

和歌山県和歌山市小雑賀3丁目4番77号

(72) 発明者 尾形 栄治

和歌山県和歌山市和歌川町10番3号

(72) 発明者 名手 伸之

和歌山県海南市船尾215

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外2名)

審査官 佐藤 修

(56) 参考文献 特開昭64-9970 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸とを脱水反応させて4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造するに当り、メシチレンを反応媒体として生成する4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを懸濁させつつ反応せしめることを特徴とする高純度4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。

【請求項2】 反応の進行が停止した後、更にメシチレン中での4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの懸濁状態を維持し乍ら反応系を異性化温度以上に保持して副生2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化反応を進行せしめる請求項①に記載の製造法。

【請求項3】 反応の進行が停止した段階でメシチレンの

2

一部を未反応余剰フェノールと共に留去し、残存メシチレン中での4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの懸濁状態を維持し乍ら反応系を異性化温度以上に保持して副生2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化反応を進行せしめることを特徴とする請求項②に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法に関する。

従来技術及びその課題

近年、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンは、繊維、樹脂等の化学工業の分野において需要が増加し、各種分野に於てより高純度の4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンが要求されるようになっている。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法としては、フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸とを上記原料物質及び生成4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを溶解するジクロルベンゼン等の溶剤の存在下に脱水反応させる方法が知られている。しかしながら該方法による時は、目的物である4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが副生物である異性体2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと溶解状態で異性化平衡を有する為に得られる粗製品中には20~30重量%もの多量の2,4'体が不純物として含有され、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収率も満足のいくものではなかった。

そこで、本発明者は先に4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを高純度且つ高収率で取得する方法として、フェノールと硫酸とを溶剤の存在下に脱水反応させつつ、溶剤を徐々に除去して副生2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに異性化することにより、高純度の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法（特公昭55-8972号公報）を提案した。

この方法は、溶液中の異性化平衡の問題を解消して高純度4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得る方法として画期的なものであったが、最近の増大する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの需要に対応して装置を大型化して大量生産しようとする改善すべき種々の困難に遭遇する。たとえば該方法では溶剤を完全に回収した時点で流動性のない粘稠な固体を扱わねばならないために、機械的強度に優れた特殊な攪拌装置が必要となり、装置の大型化が困難となる等の問題である。

課題を解決するための手段

本発明は、上記課題を解決し、高純度の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを高収率で工業的に容易に生産することを可能とする方法を提供することを目的としてなされたものである。

即ち、本発明は、フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸とを脱水反応させて4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造するに当り、メシチレンを反応媒体として生成する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを懸濁させつつ反応せしめることを特徴とする高純度4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法及び上記脱水反応が停止した後、必要に応じメシチレンの一部を留去し、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの懸濁状態を維持し乍ら反応系を異性化温度以上に保持して2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化反応を進行させる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法に係るものである。

本発明者の研究によれば、フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸との脱水反応の生成物である4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを実質的に溶解

しないメシチレン中において生成4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを懸濁させつつ且つ副生する水を系外に除去しつつ脱水反応を進行せしめる時は、通常の攪拌を行うだけで生成する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの凝集を伴うことなく微細粒子として容易にかつ安定にメシチレン中に懸濁せしめつつ反応を進行させることができ、しかも溶剤中で反応を行う従来法に比して4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを選択的により高純度且つ高収率で取得できることを見出した。また上記反応終了後、副生2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化反応を4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの懸濁状態を維持し乍ら行うことにより何ら粘稠な個体を扱うことなく異性化できることを見出した。しかも反応系に懸濁を維持し得る量のメシチレンが存在する限り通常の攪拌装置で容易に4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの安定な懸濁状態を維持でき、斯くして4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを容易に大量に生産することが可能となる。本発明は、これらの発見に基づき完成されたものである。

本発明におけるスルホン化剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば濃硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸等を挙げることができる。

本発明の方法において、フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸との使用割合は、特に限定はないが、後者に対して前者が少な過ぎる場合には収率が低下し、また過剰の場合には4,4'体のフェノールに対する溶解性の為に2,4'体の含有量が増加し、好ましくない。従って、通常両者を化学量論的割合若しくはその近傍で使用するのが最も好ましい。例えば、スルホン化剤を使用する場合は、スルホン化剤1モルに対してフェノールを1.9~2.10モル程度使用するのがよい。また、フェノールスルホン酸を使用する場合は、フェノールスルホン酸1モルに対してフェノールを0.9~1.1モル程度使用するのがよい。

本発明においては、メシチレンを反応媒体として用いて上記原料を脱水反応せしめ、生成する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを懸濁させつつ該反応を進行せしめることを必須とする。本発明に従いメシチレンを反応媒体として使用すると、通常の攪拌を行うだけで生成する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを微細粒子として容易に且つ安定に懸濁せしめつつ反応を進行せしめることができ、しかも溶剤を用いる従来法に比して4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをより高純度且つ高収率で取得できる。しかもメシチレンを用いると昇温速度等に特別の注意を払う必要がなく温度管理が容易であるという利点もある。

メシチレン（1,3,5-トリメチルベンゼン）は、165℃の沸点を有し、本発明における反応条件下では原料物質は溶解するが、生成する4,4'-ジヒドロキシジフェニル

10

20

30

40

50

スルホンを実質的に溶解しない。メシチレンの使用量は、反応系を攪拌するのに十分な流動性を有する程度の液量以上であれば特に限定されず使用できる。つまり、反応系において生成する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの懸濁状態を反応終了時点まで維持できる液量以上であれば過剰量でもよく、通常フェノールの量に対し重量で5倍程度までの使用が経済的に有利である。上記脱水反応は、従来の方法に従い容易に行うことができ、通常約120℃以上、好ましくは140~165℃で攪拌下に生成水をメシチレンと共に共沸蒸留し、水を分離除去しメシチレンを還流させながら行なわれる。この時、加圧してより高温で行なうことも可能である。

本発明によれば、フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸との脱水反応の際に、生成する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが実質的にメシチレン中に溶解せず懸濁状態で反応系に存在することにより著しく2,4'-体の副生を抑制し選択的に4,4'-体を生成させることができ、2,4'-体:4,4'-体の生成比は、1:10重量倍以上となる。

本発明者の研究によれば、上記脱水反応の進行が停止した後、更に生成物をメシチレン中懸濁状態で、反応系を異性化温度以上に保持することで副生2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化反応を進行せしめることができ、一層高純度の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが高収率で得られることが認められた。斯くして本発明によれば2,4'-体:4,4'-体の生成比は、1:20重量倍以上となる。また本発明によれば異性化反応を4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの懸濁状態で維持しつつ行うことができ、しかも上記懸濁状態は通常の攪拌装置を用いて容易に且つ安定に維持できるから、従来法に比して遥かに操作が容易になり、装置の大型化を図り得る。上記異性化反応の温度は、120℃以上とするのがよく、120℃を下回る場合には異性化速度が遅くなり好ましくない。より好ましくは攪拌下で140~165℃に保持して必要に応じメシチレンを還流しつつ異性化反応を行うのがよい。本発明に於ては上記異性化反応を4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを懸濁させた状態で行うことを不可欠とし、反応系から揮散するメシチレンは反応系に還流させて上記懸濁状態を維持しつつ反応を行うのがよい。また、上記異性化反応を加圧下に、より高温として行なうこともかまわない。異性化反応に要する時間は、反応系の液量、反応温度等の製造条件により適宜選択されるが、通常2~10時間程度で異性化反応は停止する。

本発明では、上記異性化反応を行うに際して、メシチレンの一部を未反応余剰フェノールと共に系外に留去し、残存メシチレン中での4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの懸濁状態を維持し乍ら反応系を異性化温度以上、好ましくは攪拌下120~165℃に保持して副生2,4'-

ージヒドロキシジフェニルスルホンの4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化反応を進行せしめ得ることもできる。メシチレンは、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの懸濁状態を維持し得る範囲内でその一部を未反応フェノールと共に留去する。特に反応系が流動性を保ち充分攪拌可能な限界までメシチレンを留去することが好ましい。この場合も、上記異性化を加圧下に進めてもかまわない。このようにして得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは更に高純度のものとなり、2,4'-体:4,4'-体の生体比は、1:30重量部以上で、収率も向上する。

また、本発明の製造法においては、フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸の使用割合を前述したように化学量論量に近い割合で用いる為に、系内には未反応余剰フェノールは微量しか存在せず、この微量フェノールの一部は、還流の際にトラップに滞留されて系外に除かれる水相と共にあり、系内に残存する未反応余剰フェノール量は實際上無視できる程度である。

これら本発明の方法は、前述した従来法のように溶媒回収後に流動性のない粘稠な固体を扱うことはないので、通常の反応装置での製造が可能である。

発明の効果

本発明の方法では、反応系の攪拌を容易且つ安定に行うことができ、また全操作にわたって温度管理に特別の注意を払う必要はない。しかも本発明の方法は、単一反応媒体を用いるために、操作管理が容易である。従って、本発明の方法により得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、異性化反応をさせない場合であっても従来法によるものに比して高純度のもので、しかも高収率で得られることができる。

また、異性化反応をさせる場合であっても、従来法のように粘稠な反応系を扱う必要はなく、通常の攪拌装置を適用でき、一層高純度且つ高収率で4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得ることができる。

以上のように本発明の方法は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン高純度且つ高収率で取得することが可能であると共に製造工程が簡易なゆえに、生産規模の拡大を可能ならしめる工業的に優れたものである。

実施例

以下実施例により本発明を一層具体的に説明する。

実施例 1

フェノール2.02モル及びメシチレン190mlの混合物に攪拌下98%硫酸1.0モルを滴下後昇温した。145℃付近で反応液の留出が始まった。この留出物は、凝縮されトラップで2相に分離された。上相の有機相は連続的に反応装置に戻された。昇温から約5時間後、反応系は165℃となり、水の生成が停止し、トラップで除去された水量が38mlで一定化した段階で得られた反応生成物の組成は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した結果、重量比で

10

20

30

40

50

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	89.4重量%
2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	8.3重量%
トリヒドロキシトリフェニルジスルホン	2.3重量%

であった。硫酸に対する収率は、上記 3 成分合計で 95.7 % であった。また、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収率は 85.6 % であった。

実施例 2

実施例 1 と同様にして反応を行なった後に、更に反応系を 165℃ で還流下 5 時間保温攪拌して得られた生成物の組成は HPLC で分析した結果、重量比で

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	93.6重量%
2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	4.2重量%
トリヒドロキシトリフェニルジスルホン	2.2重量%

であった。硫酸に対する収率は、3 成分合計で 97.0 % であった。また、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収率は 90.8 % であった。

実施例 3

実施例 1 と同様にして反応を行なった後に、メシチレン及び未反応フェノール 116ml を回収した。その後、更に 165℃ で還流下 5 時間保温攪拌して生成物を得た。得られた生成物の組成は HPLC で分析した結果、重量比で

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	95.7重量%
2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	2.5重量%
トリヒドロキシトリフェニルジスルホン	1.8重量%

であった。硫酸に対する収率は、3 成分合計で 98.0 % であった。また、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収率は 93.8 % であった。

実施例 4

フェノール 188.2g (2.00 モル) 及びメシチレン 100ml の混合物に攪拌下 98.1% 硫酸 100.0g (硫酸 1.00 モル) を滴下した。その後、攪拌を続けながら油浴により加熱昇温した。145℃ 付近で反応物が沸騰し始め留出が始まった。留出物は、コンデンサーで凝縮されトラップで 2 相に分離され、上相の有機相は連続的に反応系に戻された。昇温から約 5 時間後、反応系の温度が 165℃、またトラップで除去された下相の水量が 38ml で共に一定化した。この段階で得られた生成物の組成は、HPLC で分析した結果、重量比で

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	93.6%
2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	

トリヒドロキシトリフェニルジスルホン	4.3%
	2.1%

であった。硫酸に対する収率は、3 成分合計で 97.0 % であり、また 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンで 90.7 % であった。

実施例 5

実施例 4 と同様の操作に引き続き、反応系をそのままの状態に更に 5 時間保温した。得られた生成物の組成は、HPLC で分析した結果、重量比で

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	95.4%
2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	2.6%
トリヒドロキシトリフェニルジスルホン	2.0%

であった。硫酸に対する収率は、3 成分合計で 97.5 % で、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンで 93.0 % であった。

実施例 6

実施例 4 と同様の操作に引き続き、反応系の液分 (メシチレン及び未反応フェノール) を 30ml 回収し、更に 165℃ で 5 時間保温攪拌を続けた。得られた生成物の組成は、HPLC で分析した結果、重量比で

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	95.9%
2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	2.3%
トリヒドロキシトリフェニルジスルホン	1.8%

であった。硫酸に対する収率は、3 成分合計で 97.9 % で、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンで 93.9 % であった。

比較例 1

フェノール 2.02 モル及びオルソジクロロベンゼン 190ml の混合物に攪拌下 98% 硫酸 1.0 モルを滴下後昇温した。150℃ 付近で反応液の留出が始まった。この留出物は、凝縮されトラップで 2 相に分離された。下相の有機相は連続的に反応装置に戻された。昇温から約 5 時間後、反応系は 179℃ となり、水の生成が停止し、トラップで除去された水量が 37ml で一定化した段階で得られた反応生成物の組成は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した結果、重量比で

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	71.9重量%
2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	22.7重量%
トリヒドロキシトリフェニルジスルホン	5.4重量%

であった。硫酸に対する収率は、上記 3 成分合計で 91.7

%であった。また、4,4'-ジヒドロキシジフェニルス

ルホンの収率は65.9%であった。